

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102250610 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 23

(21) 申请号 201110103305. 1

(22) 申请日 2011. 04. 25

(71) 申请人 华南师范大学

地址 510006 广东省广州市大学城华南师范大学化学与环境学院

(72) 发明人 铁绍龙 林海燕 兰胜 符志成

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务有限公司 44205

代理人 谭英强

(51) Int. Cl.

C09K 11/54 (2006. 01)

B01J 29/70 (2006. 01)

C07C 69/704 (2006. 01)

C07C 67/08 (2006. 01)

C09F 1/04 (2006. 01)

C02F 1/30 (2006. 01)

C08L 67/06 (2006. 01)

C08K 9/06 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

C08K 3/36 (2006. 01)

C09D 167/06 (2006. 01)

C09D 5/03 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 7 页

(54) 发明名称

一种复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,即溶剂热原位取代法,包括将硅基分子筛粉末、ZnO 前驱体、掺杂元素、有机溶剂混合均匀,装入高压釜,通入保护气,反应;将反应后混合物过滤,洗涤,干燥,得到干粉;将干粉升温,煅烧,得到复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料。本发明方法制备得到的复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料,负载 ZnO 均匀,性质稳定,具有优异的光学性质与催化特性。可作为优异有机酯合成的催化剂,或激光非线性光学材料,具有强的 SHG、TPL 光学特性,适用于制备成为紫光发光材料,或功能高分子材料添加剂。本发明方法所选用的原料广泛易得,操作简单,生产成本较有优势。

1. 一种复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

1) 将硅基分子筛粉末、ZnO 前驱体、掺杂元素、有机溶剂混合均匀,装入高压釜,通入保护气,140 ~ 200℃反应至少 12 小时;将反应液过滤,洗涤,干燥,得到干粉;

2) 将干粉升温至 550 ~ 700℃,恒温煅烧 6 ~ 10 小时,得到复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料。

2. 根据权利要求 1 所述复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,其特征在于:硅基分子筛粉末:ZnO 前驱体:有机溶剂的质量混合比为 1:0.2 ~ 2.0:30 ~ 40。

3. 根据权利要求 1 所述复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,其特征在于:有机溶剂为丙酮、无水乙醇、乙二醇、异丙醇中的至少一种。

4. 根据权利要求 3 所述复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,其特征在于:有机溶剂为丙酮和无水乙醇,或乙二醇或异丙醇的混合溶液,其混合体积比为 1 ~ 2:1 ~ 2。

5. 根据权利要求 1 所述复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,其特征在于:ZnO 前驱体为醋酸锌、氯化锌、硝酸锌、硫酸锌中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,其特征在于:硅基分子筛粉末的制备方法包括如下步骤:

1) 将模板剂、硅源(以二氧化硅计)、HCl 或氨、H₂O、石油醚按摩尔比=0.2 ~ 0.4: 1: 2 ~ 32: 100 ~ 200: 0 ~ 2.0 混合均匀,反应至少 3 小时,静置;

2) 过滤、干燥,得到硅基分子筛粉末。

7. 根据权利要求 6 所述复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,其特征在于:模板剂为阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂中的至少一种。

8. 根据权利要求 6 所述复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,其特征在于:模板剂为 OP-10、十六烷基三甲基溴化铵、P123 中的至少一种。

9. 根据权利要求 6 所述复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,其特征在于:硅源为硅酸四乙酯、硅酸钠中的至少一种。

10. 根据权利要求 1 所述复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,其特征在于:硅基分子筛为 MCM 系列分子筛、SBA-n 系列分子筛、掺杂有 Al、或 P 元素的 MCM 系列分子筛。

一种复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合硅基纳米材料的制备方法,特别涉及一种复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法。

背景技术

[0002] “复合型纳米结构材料”是指由两种或者两种以上物质在纳米尺度上以某种方式结合在一起而构成的复合材料。复合的结果不仅能有效地调节材料性能,而且复合纳米结构材料往往会产生出许多新颖的特性。有关复合纳米结构材料的研究已经引起人们的强烈兴趣,成为纳米材料科学研究的前沿。

[0003] 以二氧化硅为基的介孔分子筛是指孔径范围在 2 ~ 50 nm、孔壁组成为二氧化硅的系列分子筛。介孔二氧化硅由于具有大的比表面积、可调的孔径、可控的形貌等优点,使其可在催化、吸附分离、传感器、药物释放等许多领域得到应用,因此,有关介孔分子筛的研究变得异常活跃。

[0004] 纳米氧化锌(ZnO)粒径介于 1-100nm 之间,是一种面向 21 世纪的新型高性能精细无机产品。室温下,它的禁带宽度为 3.37eV 左右,激子结合能高达 60meV, 具有许多特殊的性质,如非迁移性、荧光性、压电性、吸收和散射紫外线能力以及气体吸附半导体性质等。利用其在光、电、气敏等方面的性能,可制造荧光体、太阳能薄膜电池、半导体型变阻器、紫外线遮蔽材料、图像记录材料、压电材料、压敏电阻、高效催化剂、气体传感器等。受激纳米 ZnO 呈现丰富荧光发射,辐射光范围涵盖紫外光到红光。其发射强度、波长与 ZnO 形貌、粒径、表面状态、所处环境乃至制备方法等密切相关,其中其二次谐波产生(SHG)、双光子荧光(TPL)、随机激光(RL)等非线性光学特性尤引人关注。因此,它除了作为短波长光电器件材料外,还是短波长激光器、高存储密度薄膜的候选材料。

[0005] 粒径尺寸低于 10nm 的 ZnO 纳米材料,光电性质呈现明显量子效应,可以观察到电荷载流子、声子、光子的局域化效应。由于表面态和界面态对其性质的影响变得显著,通过表面修饰和注入多孔及束管等束缚结构,可有效增强受激 ZnO 的紫外和可见区的发射强度,并使 ZnO 的电导率、磁化率有很大的提高。传统的介孔二氧化硅负载纳米氧化锌普遍采用以下二种方法:(1)浸渍,即将介孔二氧化硅浸入含 ZnO 前驱物的溶液,通过后续干燥、热解;(2)包埋,即在合成介孔二氧化硅时加入纳米 ZnO 或其前驱物。这二种方法中,都存在 ZnO 颗粒尺寸过大、均匀不分布的问题。这些问题的存在使得现有的介孔二氧化硅负载纳米氧化锌存在均匀性差,性能不够稳定,而不能很好的应用于实际生产。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种负载均匀的复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法。

[0007] 本发明所采取的技术方案是:

一种复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

1) 将硅基分子筛粉末、ZnO 前驱体、掺杂元素、有机溶剂混合均匀,装入高压釜,通入保护气,140 ~ 200℃反应至少 12 小时;将反应液过滤,洗涤,干燥,得到干粉;

2) 将干粉升温至 550 ~ 700℃,恒温煅烧 6 ~ 10 小时,得到复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料。

[0008] 优选的,硅基分子筛粉末:ZnO 前驱体:有机溶剂的质量混合比为 1:0.2 ~ 2.0:30 ~ 40。

[0009] 优选的,有机溶剂为丙酮、无水乙醇、乙二醇、异丙醇中的至少一种。

[0010] 优选的,有机溶剂为丙酮和无水乙醇,或乙二醇或异丙醇的混合溶液,其混合体积比为 1 ~ 2:1 ~ 2。

[0011] 优选的,ZnO 前驱体为醋酸锌、氯化锌、硝酸锌、硫酸锌中的至少一种。

[0012] 优选的,硅基分子筛粉末的制备方法包括如下步骤:

1) 将模板剂、硅源(以二氧化硅计)、HCl 或氨、H₂O、石油醚按摩尔比 = 0.2 ~ 0.4: 1: 2 ~ 32: 100 ~ 200: 0 ~ 2.0 混合均匀,反应至少 3 小时,静置;

2) 过滤、干燥,得到硅基分子筛粉末。

[0013] 模板剂为阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂中的至少一种,优选为 OP-10、十六烷基三甲基溴化铵、P123 中的至少一种。

[0014] 硅源为硅酸四乙酯、硅酸钠中的至少一种。

[0015] 硅基分子筛为 MCM 系列分子筛、SBA-n 系列分子筛、掺杂有 Al、或 P 元素的 MCM 系列分子筛。

[0016] 本发明方法制备得到的复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料,负载 ZnO 均匀,性质稳定,具有优异的光学性质与催化特性。可作为优异有机酯合成的催化剂,或激光非线性光学材料,具有强的 SHG、TPL 光学特性,适用于制备成为紫光发光材料,或功能高分子材料添加剂。本发明方法所选用的原料广泛易得,操作简单,生产成本较有优势。

附图说明

[0017] 图 1 是实施例 1 ~ 5 所制备的纳米结构复合材料的小角 XRD 衍射叠图。

[0018] 图 2 是实施例 1,3,5 所制备的纳米复合材料的氮气吸附和脱附等温线(A)和孔分布曲线(B)。

[0019] 图 3 是实施例 1,3,5 所制备的纳米复合材料的高分辨透射电镜图。

[0020] 图 4 是实施例 3 所制备的“ZnO:Al(0.3)@介孔 SiO₂”的 EDX 能谱图。

[0021] 图 5 是实施例 2,3,4,5 所制备的纳米复合材料在波长为 336nm 光激发下的荧光光谱图。

[0022] 图 6 是实施例 3 所得样品“ZnO:Al(0.3)@介孔 SiO₂”在波长分别为 794nm,796nm,800nm 的飞秒激光激发下得到的荧光光谱。

[0023] 图 7 是实施例 3 所得样品二次谐波随着激光波长不同的线性关系。

[0024] 图 8 是实施例 6-11 所得掺 Eu 样品在 336nm 激发光激发下的光致荧光(photoluminescence, PL)光谱图。

[0025] 图 9 是实施例 12-18 所得样品在 336nm 激发光激发下的荧光光谱图。

[0026] 图 10 是实施例 16 所得样品在 790nm 激发光激发下的 SHG、TPL 图谱。

具体实施方式

[0027] 一种复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料的制备方法,包括以下步骤:

1) 溶剂热原位取代:将硅基分子筛粉末、ZnO 前驱体、掺杂元素、有机溶剂混合均匀,装入高压釜,通入保护气,140 ~ 200℃ 反应至少 12 小时;将反应液过滤,洗涤,干燥,得到干粉;

2) 煅烧晶化:将干粉升温至 550 ~ 700℃,恒温煅烧 6 ~ 10 小时,得到复合 ZnO 介孔二氧化硅纳米材料。

[0028] 溶剂热原位取代时,反应时间可以根据实际情况进行调节,为保证取代反应更为完全,可适当延长反应时间,但是,如本领域技术人员所知的,反应时间过长,需要消耗的能源也更多,出于经济利益考虑,一般控制反应时间至少为 12 小时,一般不超过 48 小时,优选为 12 ~ 24 小时之间。

[0029] 煅烧晶化时,根据本领域技术人员的常识,为避免分子筛坍塌,升温时,一般采用程序升温,即以 2℃ ~ 10℃ / 分钟的升温速度进行升温。当然,在保证分子筛不坍塌、确保产品性能的前提下,在不同的煅烧阶段也可以选择不同的升温速度,以减少反应时间,提高生产效率。

[0030] 优选的,硅基分子筛粉末:ZnO 前驱体:有机溶剂的质量混合比为 1:0.2 ~ 2.0:30 ~ 40。当然,本领域的技术人员也可以根据需要进行调整有机溶剂的用量。

[0031] 优选的,有机溶剂为丙酮、无水乙醇、乙二醇、异丙醇中的至少一种。

[0032] 优选的,有机溶剂为丙酮和无水乙醇,或乙二醇或异丙醇的混合溶液,其混合体积比为 1 ~ 2:1 ~ 2。

[0033] 优选的,ZnO 前驱体为醋酸锌、氯化锌、硝酸锌、硫酸锌中的至少一种。本领域的技术人员可以根据具体的需要,选用不同的前驱体。

[0034] 优选的,硅基分子筛粉末的制备方法包括如下步骤:

1) 将模板剂、硅源(以二氧化硅计)、HCl 或氨、H₂O、石油醚按摩尔比 = 0.2 ~ 0.4: 1: 2 ~ 32: 100 ~ 200: 0 ~ 2.0 混合均匀,反应至少 3 小时,静置;

2) 过滤、干燥,得到硅基分子筛粉末。

[0035] 模板剂为阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂中的至少一种,优选为 OP-10、十六烷基三甲基溴化铵、P123 中的至少一种。

[0036] 硅源为硅酸四乙酯、硅酸钠中的至少一种。

[0037] 当然,硅基分子筛也可以选用现有的 MCM 系列分子筛、SBA-n 系列分子筛、掺杂有 Al、或 P 元素的 MCM 系列分子筛。

[0038] 下面通过实施例来详述本发明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0039] 实施例 1

(1) 原分子筛的制备

将 OP1-10 (壬基酚聚氧乙烯(10)醚)、TEOS (硅酸四乙酯)、HCl (浓盐酸)、H₂O (水)、TBAB (四丁基溴化铵)、石油醚按摩尔比 0.2:1:32:200:0.2:2.0 混合均匀,在室温下搅拌反应 3 小时,静置 24 小时;超声 10 分钟后,抽滤 90℃ 干燥 12 小时,得到白色原分子筛粉末。

[0040] (2) 煅烧晶化:

将步骤(1)得到的产物程序升温至 550℃,并恒温煅烧 6 小时,得到最终产物为白色粉末状纳米介孔材料 SiO_2 。

[0041] 实施例 2

(1) 原分子筛的制备

将 OP-10 (壬基酚聚氧乙烯(10)醚)、TEOS(硅酸四乙酯)、HCl(浓盐酸)、 H_2O (水)、TBAB(四丁基溴化铵)、石油醚按摩尔比 0.4:1:32:200:0.2:2.0 混合均匀,在室温下搅拌反应 3 小时,静置 24 小时;10 分钟超声后,抽滤,90℃干燥 12 小时,得到白色原分子筛粉末。

[0042] (2) 溶剂热原位取代

取步骤(1)得到的白色原分子筛粉末 0.5g 置于 50ml 水热反应釜中,加入掺铝 1% (摩尔百分率)的醋酸锌 0.1g,10ml 丙酮和 10ml 无水乙醇,通氮气 3 分钟,恒温 140℃反应 24 小时。

[0043] (3) 过滤干燥

将步骤(2)得到的产物抽滤,水、无水乙醇洗涤,80℃干燥 12 小时。

[0044] (4) 煅烧晶化:

将步骤(3)得到的产物通过由 30℃经过 600 分钟程序升温至 550℃,并恒温煅烧 6 小时,得到最终产物为白色粉末状纳米结构材料,标记为“ $\text{ZnO}:\text{Al}(0.1)@$ 介孔 SiO_2 ”。

[0045] 实施例 3-5

主要步骤与实施例 2 基本相同,不同之处分别是实施例 3、4、5 在步骤(2)中加入的醋酸锌(含 1% Al)质量分别为 0.3g、0.6g、0.9g,得到的产物分别为白色粉末状纳米结构材料“ $\text{ZnO}:\text{Al}(0.3)@$ 介孔 SiO_2 ”,“ $\text{ZnO}:\text{Al}(0.6)@$ 介孔 SiO_2 ”,“ $\text{ZnO}:\text{Al}(0.9)@$ 介孔 SiO_2 ”。

图 1 是实施例 1~5 所制备的纳米结构复合材料的小角 XRD 衍射叠图。图中标号表示:a- 实施例 1 制备的介孔 SiO_2 的小角 XRD 衍射图谱,b- 实施例 2 制备的“ $\text{ZnO}:\text{Al}(0.1)@$ 介孔 SiO_2 ”的小角 XRD 衍射图谱,c- 实施例 3 制备的“ $\text{ZnO}:\text{Al}(0.3)@$ 介孔 SiO_2 ”的小角 XRD 衍射图谱,d- 实施例 4 制备的“ $\text{ZnO}:\text{Al}(0.6)@$ 介孔 SiO_2 ”的小角 XRD 衍射图谱,e- 实施例 5 制备的“ $\text{ZnO}:\text{Al}(0.9)@$ 介孔 SiO_2 ”的小角 XRD 衍射图谱。图 1 表明,合成的介孔 SiO_2 在低角度范围内($2\theta=1-2^\circ$)观测到两个较为明显的衍射峰,对应为(400)和(432)两个晶面的特征衍射峰,说明合成的是立方结构 Ia3d 介孔材料。而随着掺铝氧化锌负载量的增加,所得样品的峰位略向低角度偏移,且衍射峰减弱。这说明在反应过程中,对介孔 SiO_2 主体有一定的破坏作用,导致介观结构有序度下降。

[0046] 图 2 是实施例 1,3,5 所制备的纳米复合材料的氮气吸附和脱附等温线(A)和孔分布曲线(B)。图中标号表示:a- 实施例 1 制备的介孔 SiO_2 的氮气吸附和脱附等温线(A)和孔分布曲线(B),b- 实施例 3 制备的“ $\text{ZnO}:\text{Al}(0.6)@$ 介孔 SiO_2 ”的氮气吸附和脱附等温线(A)和孔分布曲线(B),c- 实施例 5 制备的“ $\text{ZnO}:\text{Al}(0.9)@$ 介孔 SiO_2 ”的氮气吸附和脱附等温线(A)和孔分布曲线(B)。图 2 表明:所得样品的吸附曲线均具有典型的 IUPAC 分类 IV 型特征,说明材料具有介孔材料的结构。

[0047] 实施例 1、3、5 所得样品的结构参数如下。

表 1 实例 1, 3, 5 所得样品的结构参数

实施例	比表面积 (m ² /g)	孔径 (nm)	孔容 (cm ³ /g)
实施例 1	868.393	2.95668	0.64220
实施例 3	275.5086	6.00809	0.413820
实施例 5	159.2645	5.60404	0.223131

[0048] 从表中可以看出,随着掺铝氧化锌负载量的增加,比表面积明显下降,孔径的增大可能是部分介孔孔道坍塌造成。

[0049] 图 3 是实施例 1,3,5 所制备的纳米复合材料的高分辨透射电镜图。图中标号表示: a,b- 实施例 1 制备的介孔 SiO₂ 的高倍透射电镜图,c,d,e- 实施例 3 制备的“ZnO:Al (0.3)@介孔 SiO₂”的高倍透射电镜图,f- 实施例 5 制备的“ZnO:Al (0.9)@介孔 SiO₂”的高倍透射电镜图,ZnO 填充入介孔孔道中。实施例 3、5 的 HRTEM 结果显示,并未观察到传统浸渍法负载 ZnO 时常出现的现象:纳米 ZnO 在介孔 SiO₂ 孔道外表面大量形成。图 3 表明,原始的介孔分子筛孔道分布均一,具有规则的立方孔道结构和条纹结构,孔道直径在 3-4nm 左右,与之前的 N₂ 吸附/脱附曲线表征结果一致,表明样品具有明显的 KIT-3 结构。通过溶剂热原位取代法制备,随着掺铝氧化锌的负载量的增加,样品 ZnO:Al/MS(0.3) (MS=mesoporous silica,即介孔 SiO₂) 仍然保持有序的孔道结构,且明显可见氧化锌填充于孔道中,为全充满状态,而当掺铝氧化锌的负载量过多时,样品 ZnO:Al/MS(0.9) 的介孔有序性下降。这之前小角 XRD, BET 的结果相符。

[0050] 图 4 是实施例 3 所制备的“ZnO:Al (0.3)@介孔 SiO₂”的 EDX 能谱图。图 4 表明,样品 ZnO:Al/MS(0.3) 通过 EDX 的表征,能检测到 Zn, Si, O 等元素。同时也说明掺铝氧化锌的量子线填充入介孔分子筛的孔道中。

[0051] 图 5 是实施例 2,3,4,5 所制备的纳米复合材料在波长为 336nm 光激发下的荧光光谱图。图中标号表示:a- 实施例 2 制备的“ZnO:Al (0.1)@介孔 SiO₂”;b- 实施例 3 制备的“ZnO:Al (0.3)@介孔 SiO₂”;c- 实施例 4 制备的“ZnO:Al (0.6)@介孔 SiO₂”;d- 实施例 5 制备的“ZnO:Al (0.9)@介孔 SiO₂”。378nm 左右的激子发射峰发射强度高并呈现规律变化,表明 ZnO 处于限域环境及表现出量子尺寸效应。图 5 表明,当激发波长为 336nm 时,所有样品都在 378nm 附近出现紫外发光峰,ZnO:Al/MS(0.3) 的紫外激子发光峰最强,其他样品的峰型相近,但是峰强较弱。

[0052] 图 6 是实施例 3 所得样品“ZnO:Al(0.3)@介孔 SiO₂”在波长分别为 794nm,796nm,800nm 的飞秒激光激发下得到的荧光光谱。图中标号表示:a- 波长为 794nm 的飞秒激光激发;b- 波长为 796nm 的飞秒激光激发;c- 波长为 800nm 的飞秒激光激发。均能观察到 SHG、TPL,强弱与波长匹配程度呈相关性。图 6 表明,样品 ZnO:Al/MS(0.3) 在波长分别为 794nm,796nm,800nm 的飞秒激光激发下,均可以明显地观察到 2 个荧光峰。不同波长激光辐照时均出现对应的二次谐波或 SHG,波长分别为 397nm,398nm 和 400nm,而在可见蓝光区则都可观测到双光子荧光(TPL)所致的单个宽发射带,其最大发射峰分别为 450nm,460nm,465nm。随着激发的激光波长不同,SHG 与 TPL 光谱的强度与峰位也有所不同,但其形状相似,主要是由于 ZnO 量子线的边带发射、深能级发光导致的。

[0053] 图7是实施例3所得样品二次谐波随着激光波长不同的线性关系。图中标号表示：a- 实施例3制备的“ZnO:Al (0.3)@介孔 SiO₂”二次谐波与激发光波长在794nm的线性关系，b- 实施例3制备的“ZnO:Al (0.3)@介孔 SiO₂”二次谐波与激发光波长在800nm的线性关系。图7表示实施例3所得产品的二次谐波强度随着激光波长不同的功率依赖关系。ZnO在794nm,800nm飞秒激光激发下二次谐波峰值强度与激发功率的斜率分别为1.985,2.096,两个SHG峰均表现为近二次方的关系，呈现典型的非线性光学材料特性。

[0054] 实施例6-11（稀土掺杂氧化锌）

(1) 原分子筛的制备

将OP-10、TEOS（硅酸四乙酯）、HCl（浓盐酸）、H₂O、TBAB（四丁基溴化铵）、石油醚按摩尔比0.2:1:30:180:0.2:1.0混合均匀，在室温下搅拌反应3小时，静置24小时；超声10分钟后，抽滤90℃干燥12小时，得到白色原分子筛粉末。

[0055] (2) 溶剂热原位取代

取6份步骤(1)得到的白色原分子筛粉末，每份0.5g，分别置于6个50ml水热反应釜中，分别加入掺铈摩尔百分数分别为0%、1%、2%、3%、4%、5%的醋酸铈0.3g，10ml丙酮和10ml异丙醇，通氮气3分钟，恒温140℃反应24小时。

[0056] (3) 过滤干燥

将步骤(2)得到的产物抽滤，水、无水乙醇洗涤，80℃干燥12小时。

[0057] (4) 煅烧晶化：

将步骤(3)得到的产物通过由30℃经过600分钟程序升温至650℃，并恒温煅烧8小时，最后得到实施例6~11样品（见表2），分别标记为“ZnO(0.3)@介孔 SiO₂”，“ZnO(0.3):Eu (1%)@介孔 SiO₂”，“ZnO(0.3):Eu (2%)@介孔 SiO₂”，“ZnO(0.3):Eu (3%)@介孔 SiO₂”，“ZnO(0.3):Eu (4%)@介孔 SiO₂”，“ZnO(0.3):Eu (5%)@介孔 SiO₂”。

表2 实施例6-11

实施例	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
铈的掺杂量	0%	1%	2%	3%	4%	5%
PL图	图8-a	图8-b	图8-c	图8-d	图8-e	图8-f

[0058] 图8是实施例6-11所得掺Eu样品在336nm激发光激发下的光致荧光（photoluminescence, PL）光谱图。图中标号表示：a- 实施例6制备的“ZnO(0.3)@介孔 SiO₂”在336nm激发光激发下的荧光图，b- 实施例7制备的“ZnO(0.3):Eu (1%)@介孔 SiO₂”在336nm激发光激发下的荧光图，c- 实施例8制备的“ZnO(0.3):Eu (2%)@介孔 SiO₂”在336nm激发光激发下的荧光图，d- 实施例9制备的“ZnO(0.3):Eu (3%)@介孔 SiO₂”在336nm激发光激发下的荧光图，e- 实施例10制备的“ZnO(0.3):Eu (4%)@介孔 SiO₂”在336nm激发光激发下的荧光图，f- 实施例11制备的“ZnO(0.3):Eu (5%)@介孔 SiO₂”在336nm激发光激发下的荧光图。图8表明，所得样品的发光峰形相似，荧光最强峰大约出现在385nm附近。其中掺杂2.0%Eu的样品使ZnO的荧光强度增强最大。

[0059] 实施例12-17

(1) 原分子筛的制备

将OP-10、TEOS（硅酸四乙酯）、HCl（浓盐酸）、H₂O、TBAB（四丁基溴化铵）、石油醚按

摩尔比 0.2:1:32:100:0.2:2.0 混合均匀,在室温下搅拌反应 3 小时,静置 24 小时;超声 10 分钟后,抽滤 90℃干燥 12 小时,得到白色原分子筛粉末。

[0060] (2) 溶剂热原位取代

取步骤(1)得到的白色原分子筛粉末 0.5g 置于 50ml 水热反应釜中,加入掺铈摩尔比为 2% 的氯化铈 0.3g,10ml 丙酮和 10ml 无水乙醇,通氮气 3 分钟,分别在 120 ~ 180℃反应 24 小时。

[0061] 实施例 12-17 的反应温度如下表 3 所示。

[0062] (3) 过滤干燥

将步骤(2)得到的产物抽滤,水、无水乙醇洗涤,80℃干燥 12 小时。

[0063] (4) 煅烧晶化:

将步骤(3)得到的产物程序升温至 700℃,并恒温煅烧 6 小时,最后得到实施例 12 ~ 18 的目标样品(见表 3),分别标记为“ZnO(0.3):Eu (2%)-120℃ @ 介孔 SiO₂”,“ZnO(0.3):Eu (2%)-130℃ @ 介孔 SiO₂”,“ZnO(0.3):Eu (2%)-140℃ @ 介孔 SiO₂”,“ZnO(0.3):Eu (2%)-150℃ @ 介孔 SiO₂”,“Eu (2%)-160℃ @ 介孔 SiO₂”,“Eu (2%)-170℃ @ 介孔 SiO₂”,“Eu (2%)-180℃ @ 介孔 SiO₂”。

表 3 实施例 12-18

实施例	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
反应温度	120℃	130℃	140℃	150℃	160℃	170℃	180℃
图	图 9a	图 9b	图 9c	图 9d	图 9e	图 9f	图 9g

[0064] 图 9 是实施例 12-18 所得样品在 336nm 激发光激发下的荧光谱图。图中标号表示: a- 实施例 12 制备的“ZnO(0.3):Eu (2%)-120℃ @ 介孔 SiO₂”在 336nm 激发光激发下的荧光谱, b- 实施例 13 制备的“ZnO(0.3):Eu (2%)-130℃ @ 介孔 SiO₂”在 336nm 激发光激发下的荧光谱, c- 实施例 14 制备的“ZnO(0.3):Eu (2%)-140℃ @ 介孔 SiO₂”在 336nm 激发光激发下的荧光谱, d- 实施例 15 制备的“ZnO(0.3):Eu (2%)-150℃ @ 介孔 SiO₂”在 336nm 激发光激发下的荧光谱, e- 实施例 16 制备的“ZnO(0.3):Eu (2%)-160℃ @ 介孔 SiO₂”在 336nm 激发光激发下的荧光谱, f- 实施例 17 制备的“ZnO(0.3):Eu (2%)-170℃ @ 介孔 SiO₂”在 336nm 激发光激发下的荧光谱, g- 实施例 18 制备的“ZnO(0.3):Eu (2%)-180℃ @ 介孔 SiO₂”在 336nm 激发光激发下的荧光谱。其中, c、d 及 e 呈现量子化光谱特征。图 10 是实施例 16 所得样品在 790nm 激发光激发下的 SHG、TPL 图谱。图 9 表明, 溶剂热温度在 160℃ 时的实施例 16 样品 PL 荧光(图 9e) 强度最大, 并且出现量子特征的发射光谱。而图 10 表明实施例 16 样品在波长为 790nm 激光辐照时出现对应的二次谐波或 SHG, 波长为 396nm, 而在可见蓝光区则都可观测到强的双光子荧光(TPL) 所致的单个宽发射带, 位于 440 ~ 460nm, 强于二次谐波 SHG。

[0065] 实施例 19

(1) 原分子筛 MCM-41 的制备

将 CTAB(Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide, 十六烷基三甲基溴化铵)、TEOS(正硅酸乙酯)、NH₃(25%, 质量百分数)、H₂O、TBAB(tetrabutyl ammonium bromide, 四丁基溴化铵)、磷酸氢二铵按摩尔比为 0.32:1:2.8:142:0.08:0.02 混合均与, 在室温下搅拌反应 3 小时用去离子水洗涤后在 363K 干燥 12 小时, 得到白色粉末, 即是掺杂 P 的 MCM-41 的原始

分子筛。

[0066] (2) 溶剂热原位取代

取步骤(1)得到的白色原分子筛粉末 0.5g 置于 50ml 水热反应釜中,加入掺铝 1% (摩尔百分率)的硫酸锌 0.3g,16ml 丙酮和 8ml 乙二醇,通氮气 3 分钟,恒温 160℃反应 24 小时。

[0067] (3) 过滤干燥

将步骤(2)得到的产物抽滤,水、无水乙醇洗涤,80℃干燥 12 小时。

[0068] (4) 煅烧晶化:

将步骤(3)得到的产物通过由 30℃经过 600 分钟程序升温至 600℃,并恒温煅烧 10 小时,得到最终产物为白色粉末状纳米结构材料,标记为“ZnO:Al (0.3)@介孔 MCM-41”。

[0069] 以柠檬酸和正丁醇为原料,利用该纳米结构材料催化合成柠檬酸三丁酯,当物质的量之比 $n(\text{柠檬酸}):n(\text{正丁醇})=1:4.5$ 时,仅使用柠檬酸用量 1% 的催化剂,140℃时反应 2 h,实现酯化率即达 98%,产品纯度 > 99%。

[0070] 实施例 20

(1) 原分子筛 MCM-48 的制备

将 CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide,十六烷基三甲基溴化铵)、TEOS (正硅酸乙酯)、 NH_3 (25%,质量百分数)、 H_2O 、EtOH (无水乙醇)、硝酸铝按反应摩尔比为 0.4:1:12.5:174:54:0.02 混合均匀,在室温下搅拌 3 小时,用去离子水洗涤后再 363K 干燥 12 小时,得到白色粉末,即是掺铝 MCM-48 的原始分子筛。

[0071] (2) 溶剂热原位取代

取步骤(1)得到的白色原分子筛粉末 0.5g 置于 50ml 水热反应釜中,加入掺铝 1% (摩尔百分率)的醋酸锌 0.3g,7ml 丙酮和 14ml 异丙醇,通氮气 3 分钟,恒温 180℃反应 24 小时。

[0072] (3) 过滤干燥

将步骤(2)得到的产物抽滤,水、无水乙醇洗涤,80℃干燥 12 小时。

[0073] (4) 煅烧晶化:

将步骤(3)得到的产物通过由 30℃经过 600 分钟程序升温至 700℃,并恒温煅烧 6 小时,得到最终产物为白色粉末状纳米结构材料,标记为“ZnO:Al (0.3)@介孔 MCM-48”。

[0074] 利用该纳米复合材料作为催化剂,在氮气的保护下,仅用 0.25% (以松香质量为基准),250℃反应 4.5h,当甘油与松香的质量比为 12.5:100 时,可实现松香甘油酯产率 96%。所得产品的稳定性实验表明,得到的松香甘油酯的酸值为 6.4,软化点:87℃,色泽为加纳色级 8,在苯中溶解度 (1:1):清,符合 136# 松香甘油酯质量指标。相对目前工业常用的微米级别 ZnO 粉末催化剂,显著缩短了反应时间、并降低了反应温度。

[0075] 实施例 21

(1) 原分子筛 SBA-15

取 P123 (聚环氧乙烷醚—环氧丙烷醚—环氧乙烷醚三嵌段聚合物表面活性剂,平均分子量为 5800,分子式 $\text{EO}_{20}\text{PEO}_{70}\text{EO}_{20}$) 溶于蒸馏水、加入 2mol/L 的 HCl 中,然后加入 TEOS (正硅酸四乙酯),摩尔比 P123:TEOS:HCl: H_2O = 0.2:1:10:100。于 313K 下搅拌反应 1 天后,过滤,于空气中(室温)干燥,得到白色粉末,即是 SBA-15 的原始分子筛。

[0076] (2) 溶剂热原位取代

取步骤(1)得到的白色原分子筛粉末 0.5g 置于 50ml 水热反应釜中,加入掺铝 1% (摩

尔百分率)的醋酸锌 0.3g, 7ml 丙酮和 14ml 无水乙醇, 通氮气 3 分钟, 恒温 180℃ 反应 24 小时。

[0077] (3) 过滤干燥

将步骤(2)得到的产物抽滤, 水、无水乙醇洗涤, 80℃ 干燥 12 小时。

[0078] (4) 煅烧晶化:

将步骤(3)得到的产物程序升温至 550℃, 并恒温煅烧 10 小时, 得到最终产物为白色粉末状纳米结构材料, 标记为“ZnO:Al(0.3)@介孔 SBA-15”。以氙灯模拟可见光为光源, 以该纳米结构材料为催化剂, 对苯酚和甲基橙进行催化降解实验, 其浓度为 0.1g/L 时, 对苯酚或甲基橙溶液(质量浓度 20mg/L)照射 3h, 苯酚及甲基橙的降解率分别可达 92.6%、95.8%, 矿化率达 63.1%、92%。

[0079] 实施例 22

(1) 原分子筛的制备

将十八烷基三甲基溴化铵、水玻璃、HCl(浓盐酸)、H₂O(水)、TBAB(四丁基溴化铵)、石油醚按摩尔比 0.4:1:32:200:0.1:2.0 混合均匀, 在室温下搅拌反应 12 小时, 静置 12 小时; 10 分钟超声后, 抽滤, 90℃ 干燥 12 小时, 得到白色原分子筛粉末。

[0080] (2) 溶剂热原位取代

取步骤(1)得到的白色原分子筛粉末 0.5g 置于 50ml 水热反应釜中, 加入 0.5g 硫酸锌(掺铝 1%), 8ml 丙酮和 12ml 无水乙醇, 通氮气 3 分钟, 恒温 160℃ 反应 24 小时。

[0081] (3) 过滤干燥

将步骤(2)得到的产物抽滤, 水、无水乙醇洗涤, 80℃ 干燥 6 ~ 12 小时。

[0082] (4) 煅烧晶化: 将步骤(3)得到的产物通过由 30℃ 经过 600 分钟程序升温至 550℃, 并恒温煅烧 8 小时, 得到最终产物为白色粉末状纳米结构材料 ZnO:Al(0.5)@介孔 SiO₂。

[0083] 实施例 23-28

(1) 原分子筛的制备

将 TX-15(壬基酚聚氧乙烯(15)醚)、TEOS(硅酸四乙酯)、HCl(浓盐酸)、H₂O(水)、TBAB(四丁基溴化铵)、石油醚按摩尔比 0.2:1:32:200:0.2:2.0 混合均匀, 在室温下搅拌反应 3 小时, 静置 12 小时; 10 分钟超声后, 抽滤, 90℃ 干燥 12 小时, 得到白色原分子筛粉末。

[0084] (2) 溶剂热原位取代

取步骤(1)得到的白色原分子筛粉末 0.5g 置于 50ml 水热反应釜中, 加入 0.4g 硝酸锌(含 1%Al), 10ml 丙酮和 10ml 无水乙醇, 通氮气 3 分钟, 恒温 120 ~ 180℃ 反应 18 小时。

[0085] (3) 过滤干燥

将步骤(2)得到的产物抽滤, 水、无水乙醇洗涤, 80℃ 干燥 12 小时。

[0086] (4) 煅烧晶化: 将步骤(3)得到的产物通过由 30℃ 经过 600 分钟程序升温至 550℃, 并恒温煅烧 10 小时, 得到最终产物为白色粉末状纳米结构材料 ZnO:Al-120@介孔 SiO₂、ZnO:Al-130@介孔 SiO₂、ZnO:Al-150@介孔 SiO₂、ZnO:Al-160@介孔 SiO₂、ZnO:Al-170@介孔 SiO₂、ZnO:Al-180@介孔 SiO₂。

[0087] 作为高分子材料改性添加剂, 这些纳米结构材料均能显著改善高分子材料的力学性能。表 3 列出了不饱和聚酯(UPR)添加 0.5% 的上述经 KH570 改性的纳米结构材料后, 复

合材料拉伸强度、断裂延伸率的提高幅度(见表 3)。

[0088] 与此同时,上述纳米结构材料可用于热固性羧基聚酯树脂制成的耐候型粉末涂料。添加量约 1%,涂膜厚度 60—70 μm ,进行人工加速老化(60℃/8 小时 UV+50℃/4 小时冷凝,循环 500 小时),涂层保光性 60% 以上,颜色稳定性 <3%,这些指标显著优于现有技术。这种耐候性的提高,得益于所含氧化锌量子线的作用。

[0089]

表 4 实施例 23-28 所得纳米结构材料用于不饱和聚酯后材料性能提高幅度

实施例	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28
反应温度	120℃	130℃	150℃	160℃	170℃	180℃
UPR 拉伸强度	30%、	38%、	47%、	52%、	50%、	51%、
断裂延伸率	42%	50%	62%	68%	65%	64%

。

[0090] 实施例 29

(1) 原分子筛 SBA-1

将 CTEAB(cetyl triethyl ammonium bromide,十六烷基三乙基溴化铵)、TEOS(正硅酸乙酯)、盐酸及 H_2O 按摩尔比为 CTEAB:TEOS:HCl: H_2O = 0.2:1:2.5:125 混合均匀,于 313K 下搅拌反应 1 天后,过滤,干燥,得到硅基分子筛粉末。即是 SBA-1 的原始分子筛。

[0091] (2) 溶剂热原位取代

取步骤(1)得到的白色原分子筛粉末 0.5g 置于 50ml 水热反应釜中,加入掺铝 1% (摩尔百分率)的氯化锌 0.3g,7ml 丙酮和 14ml 无水乙醇,通氮气 3 分钟,恒温 200℃反应 12 小时。将得到的产物抽滤,水、无水乙醇洗涤后,80℃干燥 12 小时。

[0092] (3) 煅烧晶化:

将步骤(2)得到的产物程序升温至 580℃,并恒温煅烧 10 小时,得到最终产物为白色粉末状纳米结构材料,标记为“ZnO:Al (0.3)@介孔 SBA-1”。以氙灯模拟可见光为光源,以该纳米结构材料为催化剂,对苯酚和甲基橙进行催化氧化降解实验,其浓度为 0.1 g/L 时,对苯酚或甲基橙溶液(质量浓度 20 mg/L)照射 3 h,苯酚及甲基橙的降解率分别可达 92.2%、95%。

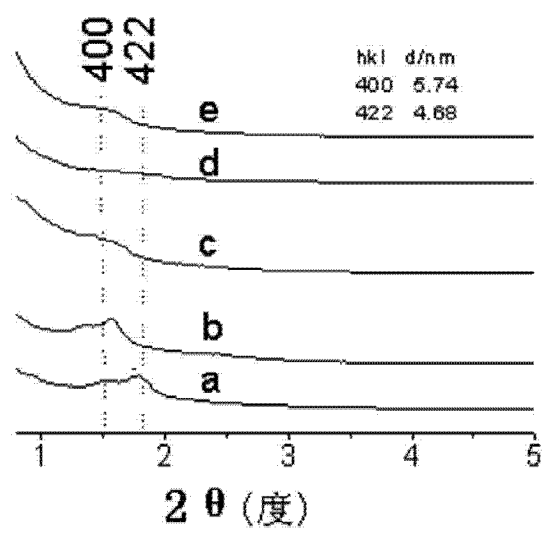


图 1

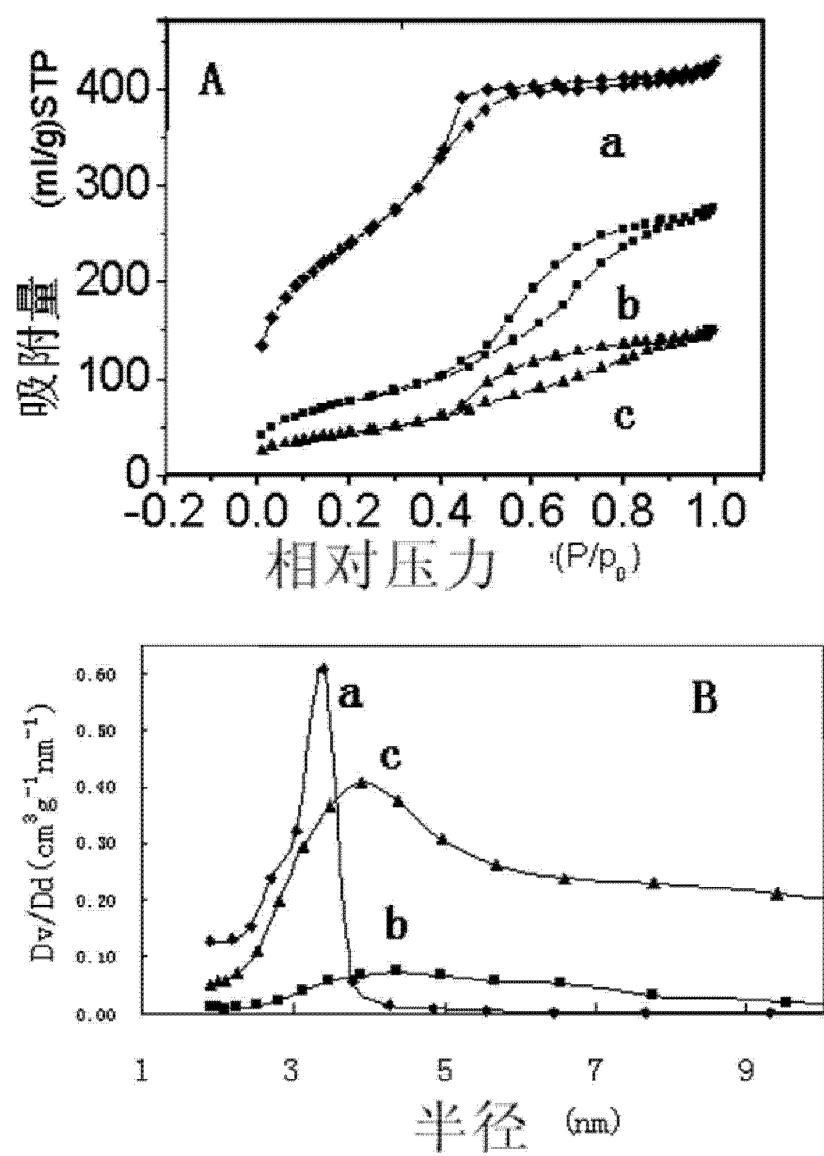


图 2

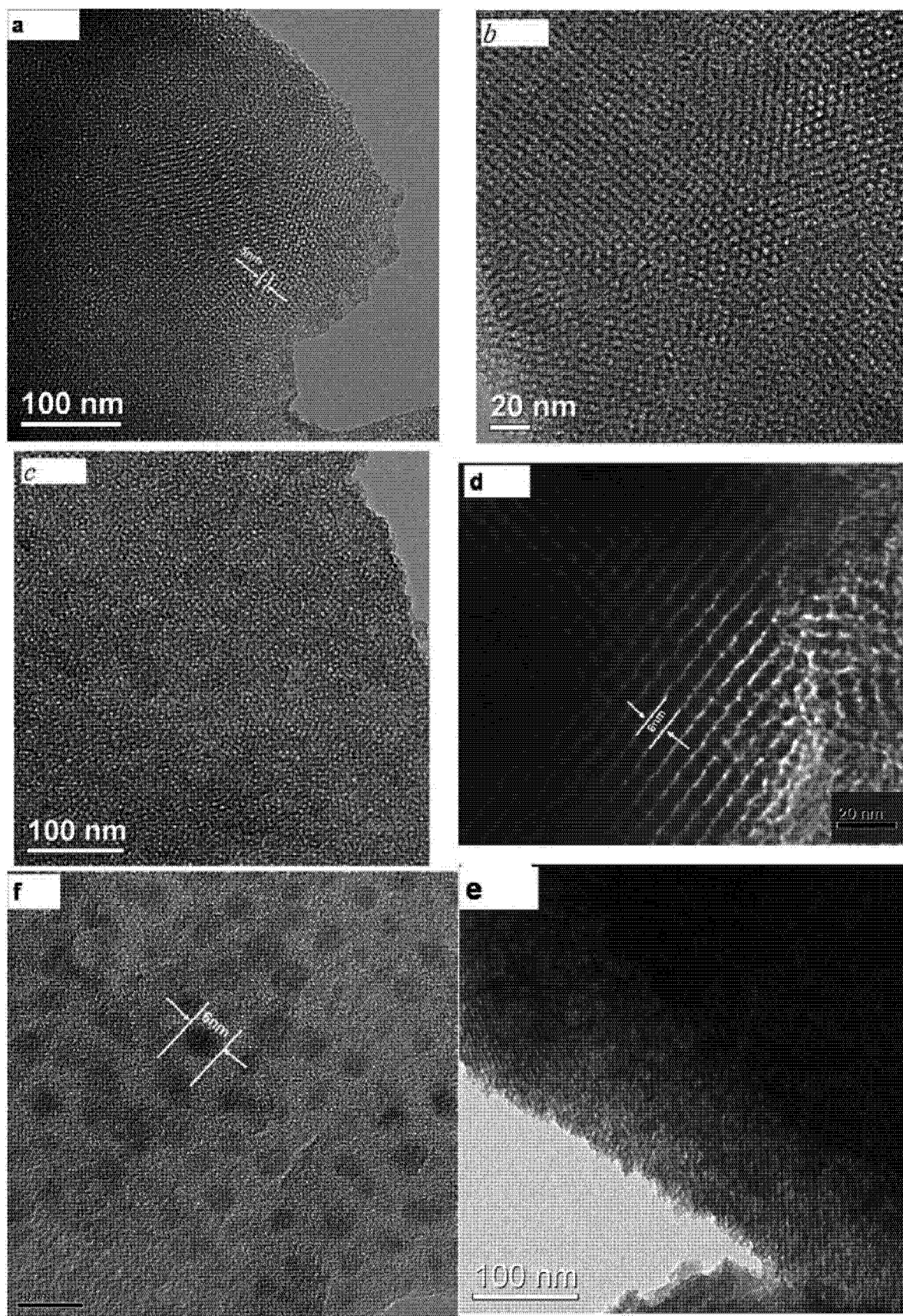


图 3

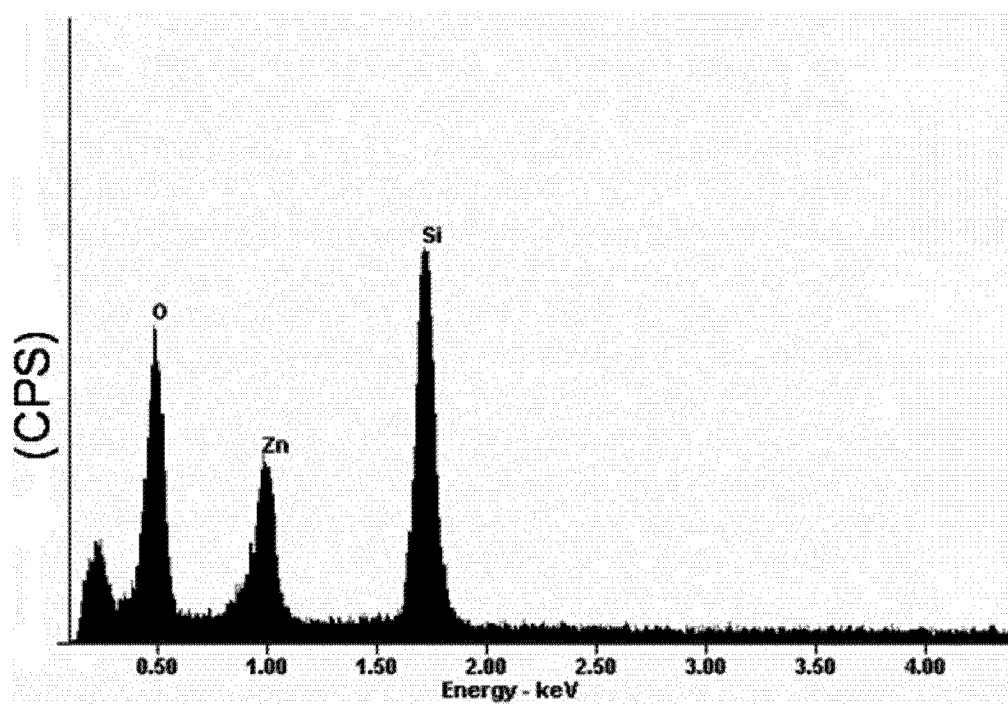


图 4

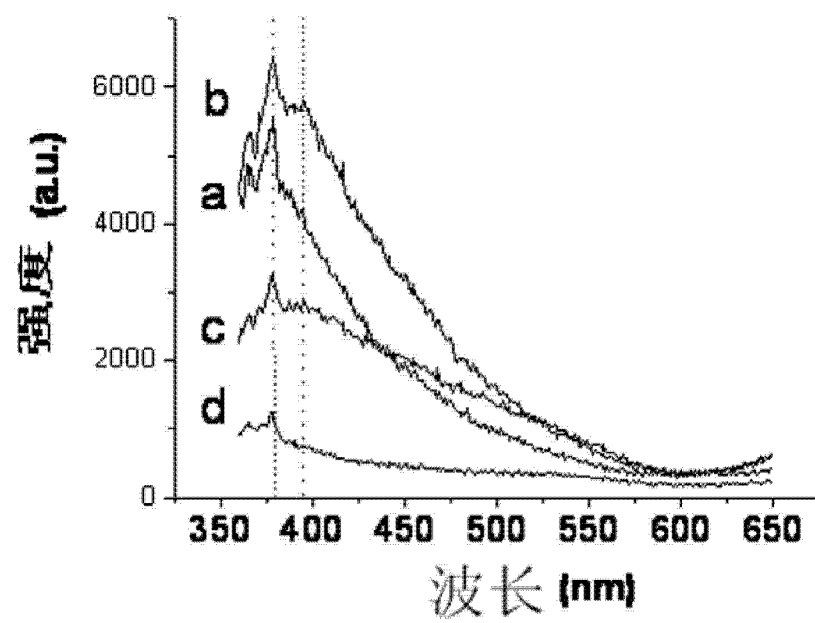


图 5

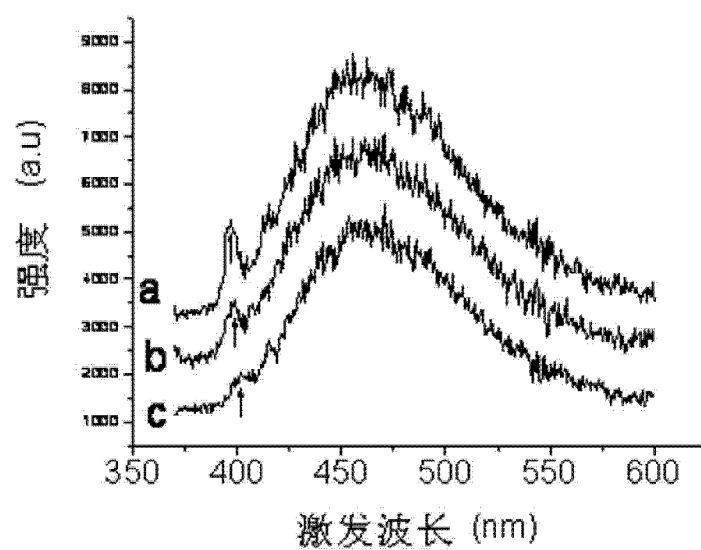


图 6

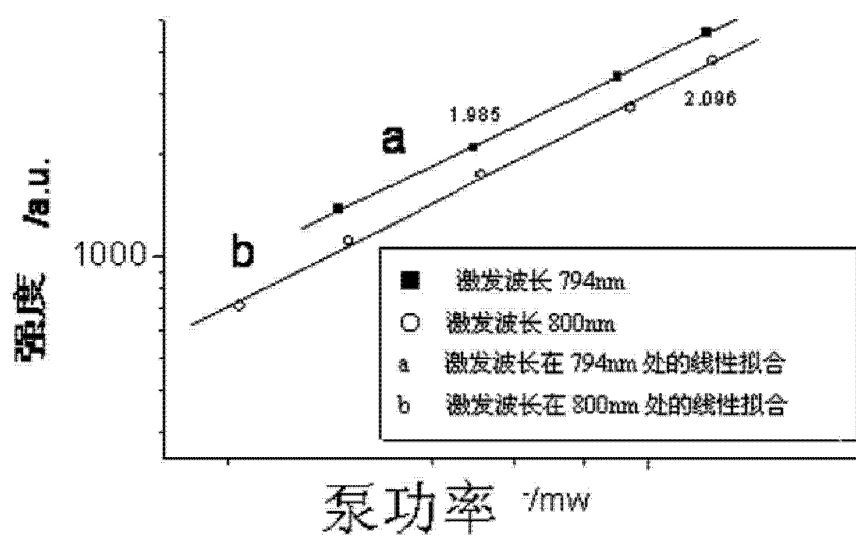


图 7

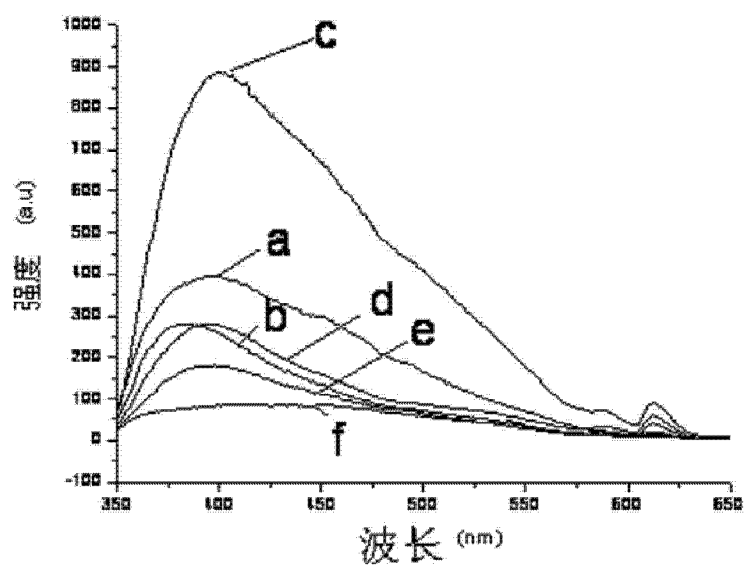


图 8

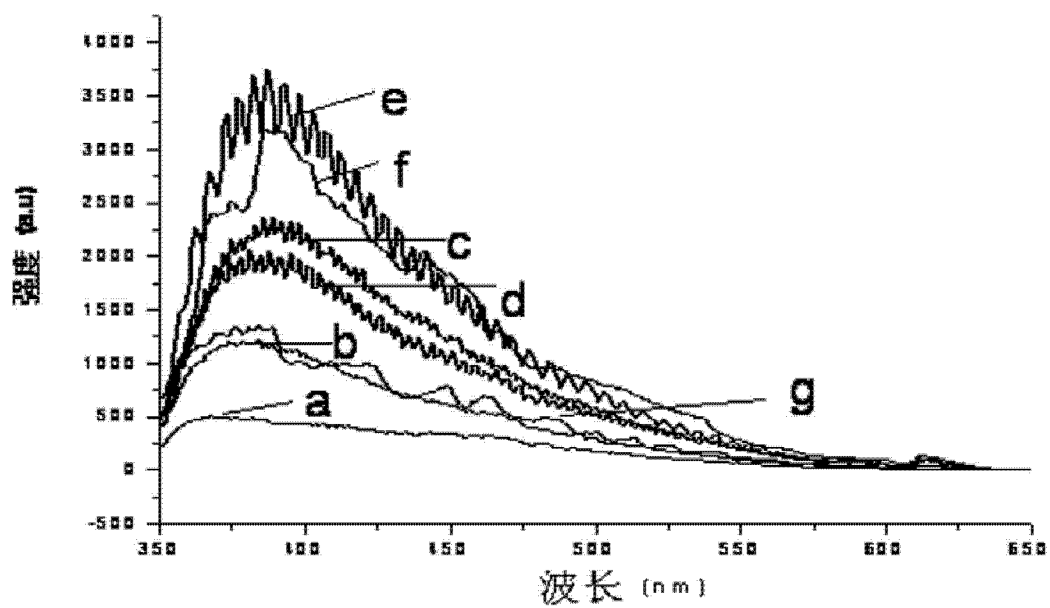


图 9

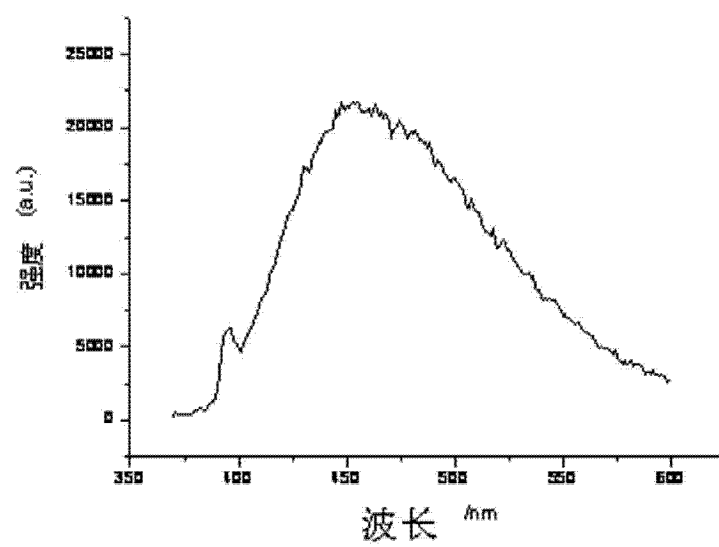


图 10

专利名称(译)	一种复合ZnO介孔二氧化硅纳米材料的制备方法		
公开(公告)号	CN102250610A	公开(公告)日	2011-11-23
申请号	CN201110103305.1	申请日	2011-04-25
[标]申请(专利权)人(译)	华南师范大学		
申请(专利权)人(译)	华南师范大学		
当前申请(专利权)人(译)	华南师范大学		
[标]发明人	铁绍龙 林海燕 兰胜 符志成		
发明人	铁绍龙 林海燕 兰胜 符志成		
IPC分类号	C09K11/54 B01J29/70 C07C69/704 C07C67/08 C09F1/04 C02F1/30 C08L67/06 C08K9/06 C08K3/22 C08K3/36 C09D167/06 C09D5/03		
其他公开文献	CN102250610B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种复合ZnO介孔二氧化硅纳米材料的制备方法，即溶剂热原位取代法，包括将硅基分子筛粉末、ZnO前驱体、掺杂元素、有机溶剂混合均匀，装入高压釜，通入保护气，反应；将反应后混合物过滤，洗涤，干燥，得到干粉；将干粉升温，煅烧，得到复合ZnO介孔二氧化硅纳米材料。本发明方法制备得到的复合ZnO介孔二氧化硅纳米材料，负载ZnO均匀，性质稳定，具有优异的光学性质与催化特性。可作为优异有机酯合成的催化剂，或激光非线性光学材料，具有强的SHG、TPL光学特性，适用于制备成为紫光发光材料，或功能高分子材料添加剂。本发明方法所选用的原料广泛易得，操作简单，生产成本较有优势。

